

# PRODUCTION OF DISPERSION OF FUNCTIONAL COMPOUND

Patent number: JP11071468  
Publication date: 1999-03-16  
Inventor: SUNAMORI TAKASHI; YOSHINO KYOZO; NIIGAE KIYOSHI;  
YAMAGUCHI KAZUHISA; MORIYAMA TAKEO; SUZUKI SEIICHI;  
TAKIGUCHI FUJIO  
Applicant: TAISEI KAKO KK  
Classification:  
- international: C08J3/20; B29B7/48  
- european:  
Application number: JP19970234189 19970829  
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : |EP0899288 (A2)|US6136907 (A1)|EP0899288 (A3)|EP0899288 (B1)

## Abstract of JP11071468

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To disperse a particulate functional compd. in a binder resin while keeping the inherent particle size distribution of the compd. faithfully by bringing a water-contg. paste of the compd. having a specified average particle size or lower into contact with an ion-exchange substance in a mixed solvent comprising a water-miscible org. solvent and deionized water to remove impurity ions from the compd. and then dispersing the compd. in the binder resin.

**SOLUTION:** When an apparently dry functional compd. (e.g. a pigment) having an average particle size of 3  $\mu$ m or lower is made into a water-contg. paste by adding deionized water to the compd., and when the compd. is already in the state of a water-contg. paste, it is used as it is. The paste is brought into contact with an ion-exchange substance (e.g. an ion-exchange resin) selected according to the properties of impurity ions contained in the compd. in a mixed solvent comprising a water-miscible org. solvent (e.g. isopropyl alcohol) and deionized water to remove the impurity ions and then is dispersed in a binder resin.

## Claims of correspondent: EP0899288

1. A process for producing a dispersion of a functional compound in a binder resin, which process comprises:

- (a) contacting a hydrous paste of the functional compound, in a mixed solvent composed of de-ionized water and an organic solvent miscible with water, with a substance having an ion-exchange function such that impurity ions contained in the functional compound are removed; and
- (b) dispersing the resulting impurity ion-free hydrous paste in a binder resin, such that the dispersed functional compound has an average particle diameter of 3  $\mu$ m or less.

2. A process according to claim 1 which further comprises, prior to step (a), forming the hydrous paste by contacting the functional compound in a dry state with de-ionised water.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71468

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 J 3/20

B 2 9 B 7/48

識別記号

C F D

F I

C 0 8 J 3/20

B 2 9 B 7/48

C F D B

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-234189

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 592161213

大成化工株式会社

東京都葛飾区西新小岩3丁目5番1号

(72) 発明者 砂盛 敬

千葉県船橋市古和釜町788の64番地

(72) 発明者 吉野 恭三

千葉県八千代市八千代台南3丁目4番3号

(72) 発明者 新ヶ江 清

千葉県松戸市八ヶ崎4丁目15番7号

(72) 発明者 山口 和久

東京都葛飾区西亀有3丁目31番6号

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性化合物の分散体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料等の機能性化合物の微粒子分散体を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が3ミクロン以下の粒子状の機能性を有する化合物を、バインダー樹脂の中に、該化合物の本来の平均粒径である3ミクロン以下に分散させる分散体の製造方法であって、分散前の該化合物が見かけ上乾燥状態であれば脱イオン水を加えて含水ペースト状とし、分散前の該化合物がすでに含水ペースト状であればそのまま使用するが、該化合物の含水ペースト状物を、水に混合しうる有機溶剤と脱イオン水の混合溶剤中で、該化合物の中に含まれる不純物イオンの性質に応じて選択されたイオン交換機能を有する物質と接触させて脱不純物イオン処理した後、分散させて分散体を製造することを特徴とする機能性化合物の分散体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径3ミクロン以下の粒子状の機能性を有する化合物を、バインダー樹脂の中に、該化合物の本来の平均粒径である3ミクロン以下に分散させる分散体の製造方法であって、分散前の該化合物が見かけ上乾燥状態であれば脱イオン水を加えて含水ペースト状とし、分散前の該化合物がすでに含水ペースト状であればそのまま使用するが、該化合物の含水ペースト状物を、水に混合しうる有機溶剤と脱イオン水の混合溶剤中で、該化合物の中に含まれる不純物イオンの性質に応じて選択されたイオン交換機能を有する物質と接触させて脱不純物イオン処理した後、分散させて分散体を製造することを特徴とする機能性化合物の分散体の製造方法。

【請求項2】 脱不純物イオン処理後の分散が、脱処理後の含水ペースト状物を分散しようとするバインダー樹脂の軟化点温度以上の温度において1気圧以下の減圧下で、内温調節機能、可変冷却水量調節機能、蒸気凝縮器、蒸留液体受け器、減圧のための排気機能、2軸スクリーを有する混練機能を備えた混練機で該バインダー樹脂と混練しクロズドシステムで水の除去とバインダー樹脂中への分散とを同時に行うものである、請求項1の分散体の製造方法。

【請求項3】 脱不純物イオン交換後の分散が、従来の一般的分散手法で水性の分散液を得るものである、請求項1の分散体の製造方法。

【請求項4】 イオン交換機能を有する物質がイオン交換樹脂である、請求項1記載の分散体の製造方法。

【請求項5】 イオン交換機能を有する物質が両性電解質ポリマーである、請求項1記載の分散体の製造方法。

【請求項6】 機能性を有する化合物が顔料である、請求項1記載の分散体の製造方法。

【請求項7】 バインダー樹脂がポリエステル樹脂である、請求項1記載の分散体の製造方法。

【請求項8】 請求項2に記載の内温調節機能、可変冷却水量調節機能、蒸気凝縮器、蒸気液体受け器、減圧のための排気機能、及び2軸スクリーを有する混練機能を備えた混練機。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は微粒子状機能性化合物の分散体の製造方法に関し、詳しくは着色機能を有する顔料、2色性機能を有する色素類、磁気記録特性を有する磁性材、紫外線吸収材等の色々な機能を有する化合物を、その機能が有効に最少量で発揮できる様にするために、本来該化合物が持っている粒子径の分布を忠実にバインダーの中に分散させた分散体を製造する方法に関する。微粒子状機能性化合物の分散体は通称サブミクロン分散技術によって得られ、インクジェットのインキ、フラットディスプレイ用のカラーフィルター用塗料またはインキ、カラーコピー機用のトナー用の着色剤、傾向

フィルター用の塗布材、エレクトロニクスデバイス製造用の中間機能性化合物ペースト等のハイテク機器に関連する分野、などに用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】 機能性化合物の分散法は次の2法に大別される（EUROPEAN INKMAKER, April 27, 1994, Vol. 184, No. 4348, 第52～53頁）。すなわち

- 1) 微粒化され乾燥された化合物を分散する手法。
- 2) 微粒化された化合物の含水ペーストを分散する手法。

1) については従来の一般的手法で、多用される分散機としては、3本ロール、ペブルミル、2本ロールサンドミルなどのメディアを使用した高速分散機、また近年ではメディアにジルコニウムなどの固くて細かいものを使用した微粒化のための分散機がある。これらの機械を用いて、機能性化合物に親和性のある分散剤や樹脂に機能性化合物を分散しているのが実状である。この手法では操作は比較的簡単であるが、乾燥した化合物の中には、該化合物が凝集した粗粒分が共存するため、これをもとの本来の微粒子群までほぐすのに、いたずらに分散工程を長く取らざるを得ないかあるいは高価な分散機を使用して生産速度を犠牲にして分散しているのが実状である。また、該化合物のロットによっては凝集粒子をほぐせないものも存在することも実状である。

【0003】 2) については古くから、1) と比べてどちらが経済性が高いか議論されケースによって採用されてきた手法で、機能性化合物を合成したあと、微粒化したあと水洗し水を除去した含水ペースト状のものを混練機でバインダーとなる樹脂と該化合物と親和性のある分散剤とを共存させて加熱混練し、場合によってはプランジャーによる加圧下で混練し水分をはじき出させその過程でバインダーの中に該化合物を分散させる手法である。最近の技術水準としてはUSP5529871、特開平4-39671、特開平4-242752、特開平6-130724等に記載されているものがその1例である。この手法は該化合物の含水ペーストを使用するため、該化合物の凝集物が共存することは少なく分散は比較的容易であるが、水を除去するには長時間を要しかつエネルギーも多く消費する欠点がある。また水に親和性のある機能性化合物では水分の除去に多くの時間を要しているのが実状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これらの従来技術の欠点を克服し、機能性化合物の種類にかかわらず、効果的に微粒子分散体を得ることにあり、しかも工業的に有利にその分散を行わせることにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、機能性化合物を凝集させる因子がなんであるかを化学的につきと

めることを行い、その因子の一つがイオン性の不純物であることを見出し、イオン交換能力を有する物質と接触させイオン交換除去することによって容易にほぐすことができることを見出し、さらに混練機を反応容器と考え、これに減圧蒸留機を組み合わせて混練しながら減圧蒸留を行うことによって著しく水との親和性の大きい該化合物であっても容易に水を除去出来ることを見出した。本発明は、これらの知見に基づくものである。すなわち本発明は、平均粒子径3ミクロン以下の粒子状の機能性を有する化合物を、バインダー樹脂の中に、該化合物の本来の平均粒径である3ミクロン以下に分散させる分散体の製造方法であって、分散前の該化合物が見かけ上乾燥状態であれば脱イオン水を加えて含水ペースト状とし、分散前の該化合物がすでに含水ペースト状であればそのまま使用するが、該化合物の含水ペースト状物を、水に混合しうる有機溶剤と脱イオン水の混合溶剤中で、該化合物の中に含まれる不純物イオンの性質に応じて選択されたイオン交換機能を有する物質と接触させて脱不純物イオン処理した後、分散させて分散体を製造することを特徴とする機能性化合物の分散体の製造方法である。脱不純物イオン処理後の分散方法としては、該処理後の含水ペースト状物を分散しようとするバインダー樹脂の軟化点温度以上の温度において1気圧以下の減圧下で、内温調節機能、可変冷却水量調節機能、蒸気凝縮器、蒸留液体受け器、減圧のための排気機能、2軸スクリュウを有する混練機能を備えた混練機で混練しクローズドシステムで水の除去とバインダー樹脂中への分散とを同時に行う方法、従来の一般的分散手法で水性の分散液を得る方法、等があげられる。水の除去とバインダー樹脂中への分散を含めた場合の本発明の工程は例えば図1のようになる。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】さらに詳しく本発明の実施の形態を説明する。本発明に使用される粒状の機能性化合物としては着色機能、磁性特性、難燃機能、特殊色素機能、近赤外線吸収、紫外線吸収、等の各種の機能を有する化合物があげられ、それぞれの機能性毎に記述すると例えば次のようなものである。

【0007】塗料、インキをはじめ、カラーコピー用トナー、カラーフィルターなどに使われる着色機能を持つ機能性化合物は顔料であり、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、塩基性硫酸鉛、鉛酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、黄鉛、合成黄色酸化鉄、透明ベンガラ、チタンエロー、ジンクエロー、クロム酸ストロンチウム、ベンガラ、鉛丹、クロムバーミリオン、塩基性クロム酸鉛、酸化クロム、紺青、群青、コバルトブルー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレイ、シリカ、マイカ、黒鉛、鉄黒、カーボンブラック等の無機顔料およびこれらの複合顔料、さらにはモノアゾレッド、キナク

リドンレッド、モノアゾレッドMn塩、モノアゾボルドーMn塩、モノアゾマルーンMn塩、アンサンスロンレッド、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマゼンタ、ペリレンレッド、ジケトピロロピロール、ベンズイミダゾロンオレンジ、キナクリドンゴールド、モノアゾエロー、シスアゾエロー、磯インドリノンエロー、金属錯塩アゾエロー、キノフタロンエロー、ベンズイミダゾロンエロー、銅フタロシアニングリーン、臭素化フタロシアニングリーン、銅フタロシアニンプルー、インダスレンブルー、ジオキサニルバイオレット、ファストエローグループ、パーマネントエローH R、アセトアニリド系モノアゾエロー、レーキレッド4 R、パーマネントカーミンFB、ブリリアントファストスカーレッドピラゾロンレッドB、ウオッチングレッド金属塩類、リゾールレッドBa塩、ブリリアントカーミン6 B、ボルドー10 B、ローダミン6 Gレーキ、縮合系アゾレッド、ナフトールASレッド、などの有機顔料類、あるいは耐水性を有する蛍光顔料類、などがあげられる。また、化粧品等に使用される水にとけにくい色素類もあげられる。

【0008】さらには、磁性特性を有する機能性化合物として、例えば、炭化珪素類、バリウムフェライトなどのフェライト類、ガンマ酸化鉄類、窒化ホウ素類、などがあげられ、難燃機能を有する機能性化合物としては、マグネシウム、アルミニウムなどの水酸化物、塩基性硫酸マグネシウム、ウオストナイト、珪酸カルシウム、などがあげられる。さらに他の機能性化合物として、例えば、近赤外線吸収能を有する色素類、エレクトロクロミック色素類、フォトクロミック色素類、偏光フィルム用の二色性色素類、サーモクロミック色素類、およびピエゾクロミック色素類などの機能性色素や紫外線等の吸収能を有する紫外線吸収剤類があげられる。

【0009】本発明において、機能性化合物を微粒子として分散させる分散媒であるバインダー樹脂としては、例えばポリエステル樹脂塩ビ樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、変性ポリエチレン樹脂、などの樹脂の単独もしくは複合系、あるいはウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂あるいはそれらで変性樹脂があげられる。

【0010】本発明の混練、蒸留工程では含水機能性化合物ペーストをバインダー樹脂と減圧下で混練して樹脂のなかに分散せしめ、同時に吐き出される水分を減圧蒸留するのであるからこれらの樹脂が該工程の温度下で十分流動する軟化点を有することが好ましい。樹脂単独の軟化温度が高くても、減圧蒸留可能な溶剤又は可塑剤で軟化させることができ、水分(水蒸気)とともに蒸留除去が可能な溶剤類および可塑剤を選択することにより上記工程を好適に実施することができる。ここで用いる溶剤もしくは可塑剤は、水と共沸混合物をつくり、工程の温度を120℃以下に出来るようなものであることが好

ましい。使用可能な溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどがあげられ、これらを樹脂が可塑化する程度少量加えればよい。ただし、減圧蒸留によっても除去できなくならないように選択すべきことは当然である。

【0011】本発明における機能性化合物のイオン交換機能を有する物質による接触処理（機能性化合物の凝集をときほぐす脱電解質処理）について説明する。該機能性化合物は通常、微粒子として使用に供せられており、本発明者らはほとんどの粒子がその持っている広い表面積と表面の化学的活性のために水分及び不純物を吸着していることを知った。本発明者らは、該機能性化合物がもつこれらの不純物が該機能性化合物を凝集させている原因であろうと推測し、この不純物を除去することによって分散を助長することの可能な手段に到達できたのである。事実、実施例によって示すように、同じ該機能性化合物でありながら、その製造されたロットによっては最大限の分散手法を駆使してもどうしてもある程度以下の微粒子に分散できないものが存在することを本発明者らは経験しているが、この微粒子分散不可能なものとそうではないものの違いが電解質的不純物に起因していることは、これらの不純物を本発明における脱電解質手法の適用により除去することによって微粒子分散可能となることを見出すことで把握した。この手法とは、乾燥されているかあるいは水で湿潤されている該機能性化合物を水または含水有機溶剤中でイオン交換特性を有する物質と接触させればよいのである。このイオン交換特性を有する物質は除去するかあるいは微粒子として残存しても支障がなければ除去する必要はない。またこの機能を有する物質が該機能性化合物に対して湿潤剤あるいは分散剤として作用するものであればなお好ましい。この手法に用いられる有機溶剤は前述の有機溶剤の中から適当に選択すればよい。

【0012】本発明において用いられるイオン交換特性を有する物質としては、イオン交換樹脂及びそれ以外のイオン交換特性を有するものがあげられる。まず、イオン交換樹脂であるが、これらのものは対象とする機能性化合物に含まれている不純物の性質に応じて強塩基型アニオン交換樹脂、弱塩基型アニオン交換樹脂、あるいは強酸型カチオン交換樹脂、弱酸型カチオン交換樹脂等から選択使用される。イオン交換樹脂の型式はポーラスタイプでもゲルタイプでもよい。またキレートタイプのものも使用できる。これらのものは、カチオン交換樹脂であればHタイプに、アニオン交換樹脂であればOHタイプに活性化して使用すればよい。これらのイオン交換樹脂は市場に出回っているので適性試験を行いもっとも効

果的なものを選択すればよい。またイオン交換樹脂の形態は粒状のものも繊維状のものもありそれぞれ使い分けられればよく、粉末状のものも使用できる。

【0013】イオン交換樹脂以外のその機能を持っているものは、イオン交換樹脂に類似の化学構造を持っている高分子化合物がある。これらは酸基あるいは塩基の基を単独もしくは高分子鎖に共存させた両性の高分子電解質が有効である。これらの高分子化合物はアクリル系、ポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系あるいはその複合系もしくは変成系が使用できる。これらは合成するかまたは市販のものから選択すればよい。該当する特性を有するもので比較的分子量の低い、いわゆる界面活性剤もこの用に供しうる。とくに両性電解質界面活性剤は好ましい。両性電解質特性を有するものではいろいろな等電点を有するアミノ酸も使用出来る。類似の化学構造を有するタンパク質類も使用できる。

【0014】イオン交換機能を有する物質と含水ペースト状物との接触方法は該物質の機能を損ねない温度範囲において該物質を充填した塔内に含水ペースト状物を循環させるか、バッチ式に該物質と含水ペースト状物を攪拌混合した後に、通常の手法で、口別、遠心分離すればよい。これらの中では塔内循環法が好ましい。かくして脱電解質された該機能性化合物の含水有機溶剤のペースト状物を分散せしめようとする樹脂と必要に応じて添加剤とともに、攪拌機能、減圧蒸留機能、温度調節機能を備えた反応機に投入し、温度、圧力を加減しながら、脱水と混練が効率よく行われる条件で混練し好ましくは脱水を完全にす。塊状の分散されたものが得られることがあるが、これは適当に粉砕すればよい。

【0015】前述したように、ほとんどの機能性化合物が微粒子として粉砕されたとき、表面に吸着水を持っている。その吸着水を媒体として不純物電解質が存在しこれが該機能性化合物の凝集をつかさどっている。しかし吸着水そのものも不純物であることには違いなく、その水素結合力によって凝集をつかさどっていると考えられる。一般に、水、アルコールなどの極性の大きな化合物は極性の小さい溶剤中ではそれがたとえ溶解しているとされているときでも分子同士が会合しており、決してばらばらになっていない。この会合をばらばらにしてやるために極性の大きな溶剤が用いられる。

【0016】該機能性化合物は吸着水をもち、不純物電解質を狭雑しているとは言っても、それは局所的であり、該化合物表面の大部分は非極性とみなされる。そうでないと自然の中で不安定だからである。従って、本発明の構成要件である該機能性化合物の凝集を解きほぐすための含水有機溶剤下で脱電解質することが大きな効果をもたらす。極端な場合は、非極性溶剤中でのイオン交換が特別効果を発揮する。

【0017】一方、該機能性化合物を分散させようとする媒体であるバインダー樹脂は、極性の官能基を含んで

はいるものの全体では非極性と言ってよく、この中へ分散させるにはあらかじめ、該機能性化合物の凝集を解きほぐして行かうか、分散工程で、この解きほぐす効果を化学的に整えてやる必要がある。本発明はこの点に焦点をあわせて完成したものある。

【0018】本発明の設備機能については、従来のいわゆる分散システムは液状を保持した状態ではじめから終わりまで行われる場合は別にして、ほとんどが、オープン状態と局所排気の組み合わせ方式が主流であった。これは分散技術が物理的な混合の概念を中心としたものであったからとみることができる。本発明者らはこの点の考えを変更し、分散技術を化学反応としてとらえ、分散機を反応容器として考え、無公害・クローズドシステムを可能にしたものである。

【0019】

【実施例】

#### 実施例1 機能性化合物の脱電解質

機能性化合物として市販されている顔料を選択し、イオン交換樹脂による脱電解質効果を調べた。結果は次のとおりである。フタロシアニングリーン 2GN（大日精化工業（株）製）顔料の2つのロットから、各々、1gをとり、各々にテトラヒドロフラン100gを加え静かに30分攪拌しレーザードップラー方式粒度分布測定器（マイクロトラックUPAタイプ）で粒度分布を測定した。また、同じ濃度の混合液を作り、これにカチオン交換樹脂のWK10（弱酸型）をよく脱イオン水で水洗し水分を十分取り除いたもの10gを上記の各々の顔料混合物に加え30分間静かに接触攪拌させた後、70ミクロン程度のさらし布でイオン交換樹脂を取り除き、同様にして粒度分布を測定した。測定結果を以下に示す。

【0020】

【表1】

粒度ミクロン	ロット1		ロット2	
	イオン交換前	イオン交換後	イオン交換前	イオン交換後
0.0381	0	0	0	0
0.043	0	3.35	0	0
0.0511	0	7.25	0	0
0.0608	0	6.58	0	0
0.0723	0	5.22	0	0
0.0859	0	3.99	0	0
0.1022	0	3.36	0	0.35
0.1215	0	3.64	0	1.7
0.1445	0	5.46	0	2.15
0.1719	0	10.29	0.96	3.21
0.2044	0	18.08	1.31	4.58
0.2431	0.78	10.14	2.03	6.18
0.2891	1.79	10.5	3.04	7.75
0.3437	3.61	2.16	4.31	8.95
0.4088	5.59	0	5.87	9.53
0.4861	6.43	0	6.8	9.39
0.5781	5.93	0	7.48	8.73
0.6875	5.12	0	7.87	7.75
0.8178	4.77	0	7.48	6.84
0.9723	5.27	0	6.85	5.52
1.1562	8.97	0	5.6	4.48
1.375	10.22	0	3.87	3.61
1.6352	13.92	0	2.28	2.91
1.9445	14.52	0	1.3	2.33
2.3125	10.08	0	0.96	1.78
2.75	4.14	0	1.23	1.26
3.2703	0.86	0	2.76	0.87
3.8891	0	0	6.93	0.32
4.6249	0	0	11.23	0
5.5	0	0	8.18	0
6.5406	0	0	2.06	0
7.5	0	0	0	0

【0021】参考例1

実施例1記載の顔料の2つのロットについて下記の条件

シアニングリン 2GN

13.2kg

（大日精化工業（株）製）

塩ビ酢酸ビニル樹脂

19.8

（ユニオンカーバイト製VMCC）

N-アルキルトリメチレンジアミノオレイン 酸塩

0.22

（大日本インキ化学工業（株）製アシスター BR-1001）

メチルエチルケトン

3.3

上記の混合物を加圧プランジャーつきニーダーで30分加圧混練し、ついでその混練物を取り出し、非等速二本

で2本ロール混練を行った。

ロールにて、20分間ロールに巻き付けて混練してはシート状に取り出す操作を繰り返した後、シートをたた

み、ロールスリットを通過させてはたむ混練法を20回繰り返して行い、最後はシート状に取り出し、冷却後不定形のペレットに粉碎した。これらのプロセスで得られた二つのペレットをVMCC20%を溶解しているメチルエチルケトン溶液に顔料分が5%になるように3時間かけて溶解したものを3ミルのアプリーケーターで塗布し、透明感を調べたが、ロット1の顔料から得られたものは優れた透明性が得られたが、ロット2を用いたものは不透明フィルムとなった。ロット2の顔料については、上記の混練プロセスを繰り返しても透明なものとは得

られなかった。

【0022】従って、透明性になるロット1のグループと透明にならないロット2のグループについて次のようにして顔料の性質を調べたところつぎのような結果が得られた。あらかじめ、1規定の塩酸とアンモニア水で所定のpHに調整された100mlの水溶液に1gの顔料を添加し、攪拌した後のpHを測定し、前後のpHの差を調べると次のようになった。

【0023】

【表2】

所定の pH	pH(後) - pH(前)			
	ロット1グループ		ロット2グループ	
	ロット11	ロット12	ロット21	ロット22
2	-0.01	-0.02	0.01	0.05
3	0.22	0.11	0.45	0.61
4	1.25	1.1	3.86	3.76
5	0.78	1.25	3.2	3.08
6	-0.13	0.54	2.33	2.27
7	-1.24	-0.83	1.18	1.02
8	-2.08	-1.92	0.2	0.1
9	-3.03	-2.75	-0.93	-0.98
10	-0.88	-0.62	-0.72	-0.77
11	-0.28	-0.21	-0.4	-0.8

【0024】このデータは分散できない顔料はアルカリ分を不純物として含んでおり、そのためpH4-5付近で中和によって中性に引き戻そうと機能していることが分かる。実施例1の粒度分布のデータと総合すると、この顔料は不純物としてアルカリ分が凝集をつかさどって

乾燥顔料

イソプロピルアルコール

脱イオン水

上記の配合のものを30分間よく攪拌した溶液を作成した。また同じ配合で、OH型に活性化された強塩基型アニオン交換樹脂2重量部とH型弱酸型カチオン交換樹脂2重量部を加え、静かに攪拌したものを作った。これを実施例1記載の分離の手法で分離してイオン交換樹脂を

いて、カチオン交換によってそれが解きほぐされるものと推定される。

【0025】実施例2

セイカファストレド3891(大日精化工業(株)製)に対して次の処方ではイオン交換効果を調べた。

12重量部

37

51

除去した液を得た。この二つの溶液を実施例1の粒度分布測定の手法で粒度分布を調べた。その結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

粒度ミクロン	イオン交換 しないもの	イオン交換 したもの	粒度ミクロン	イオン交換 しないもの	イオン交換 したもの
0.0054			0.2044		
0.0064			0.2431		
0.0076			0.2891		
0.009			0.3437		
0.0107			0.4088		0
0.0128			0.4861		0.45
0.0152			0.5781		1.06
0.0181			0.6875	0	0.31
0.0215			0.8176	0.67	0
0.0255			0.9723	1.28	0
0.0304			1.1562	2.26	0
0.0361			1.375	3.55	0
0.043			1.6352	4.77	0.81
0.0511			1.9445	5.83	4.95
0.0608			2.3125	7.42	21.86
0.0723			2.75	10.87	41.81
0.0858			3.2703	16.94	24.83
0.1022			3.8891	21.56	3.87
0.1215			4.6249	16.8	0
0.1445			5.5	6.74	0
0.1719			6.5408	1.31	0
			10	0	0

イオン交換により微粒子へ移行することがわかる。

【0027】実施例3

乾燥顔料	12重量部
イソプロピルアルコール	37
脱イオン水	51

上記の配合のものを30分間よく攪拌した溶液を作成し 配合  
た。また同じ配合で、イオン交換樹脂の代わりに下記の

ジメチルアミノエチルメタクリレート	40重量部
メタクリル酸	16
2ヒドロキシエチルメタクリレート	6
2-エチルヘキシルメタクリレート	20
2-エチルヘキシルアクリレート	10
アクリルアミド	2
メチルメタクリレート	5
2-メルカプトエタノール	5
アゾビスイソブチロニトリル	0.3

のものを、ポリエチレンの50ミクロンの厚さのシート  
で1cmの厚み、15cmの幅、30cmの長さの袋を  
作りこれに充填して、68℃の温水中で6時間袋詰め重  
合したシート状の塊状重合体すなわち両性電解質ポリマ  
ーを作り、これを30%の濃度になるように脱イオン水  
に溶解させた完全水溶性両性電解質ポリマー溶液を4重

シアニンブルー5182（大日精化工業（株）製）に対  
してつぎの処方でイオン交換効果を調べた。

量部添加し、静かに攪拌してイオン交換させたものを作  
った。この二つの溶液を実施例1の粒度分布測定の手法  
で分布を調べた結果を表4に示す。

【0028】

【表4】

粒度ミクロン	イオン交換 しないもの	イオン交換 したもの	粒度ミクロン	イオン交換 しないもの	イオン交換 したもの
0.0054			0.2044		
0.0064			0.2431		
0.0076			0.2891		
0.009			0.3437		
0.0107			0.4088	0	0
0.0128			0.4861	0.93	0.32
0.0152			0.5781	1.47	1.16
0.0181			0.6875	2.08	2.93
0.0215			0.8176	2.99	6.31
0.0255			0.9723	3.38	11.03
0.0304			1.1562	4.53	15.43
0.0361			1.375	6.95	17.02
0.043			1.6352	12.03	14.72
0.0511			1.9445	20.1	10.48
0.0608			2.3125	24.7	7.02
0.0723			2.75	16.27	4.91
0.0859			3.2703	4.52	3.6
0.1022			3.8891	0.35	2.58
0.1215			4.6249	0	1.65
0.1445			5.5	0	0.64
0.1719			6.5406	0	0
			10	0	0

実施例1～2と同様にイオン交換により微粒子化が行わ  
れる事が分かる。

【0029】実施例4

含水ペーストに対するイオン交換効果を調べた。21%  
濃度カーミン6B含水ペーストを5.7gテトラハイド  
ロフラン94.3gに添加し静かに30分間攪拌した。同  
じ物をもう一つ作り、こちらにはOH型に活性化したア  
ニオン交換樹脂SA-20Aをよく水を切ったもの2g  
と、よく脱イオン水で洗浄したカチオン交換樹脂WK-  
10の2gを加え静かに30分間攪拌した後、イオン交換  
樹脂をガーゼで取り除いた。二つの溶液を実施例1の手

法で粒度分布を調べ、その結果を表5に示した。

【0030】

【表5】



粒度ミクロン	イオン交換 しないもの	イオン交換 したもの
0.0054		
0.0064		
0.0076		0.35
0.009		3.5
0.0107	0	19.47
0.0128	22.55	26.35
0.0152	24.75	23.45
0.0181	19.37	12.88
0.0215	13.32	8.64
0.0255	8.29	2.74
0.0304	4.91	1.54
0.0361	2.88	0.76
0.043	1.74	0.32
0.0511	1.09	0
0.0608	0.71	0
0.0723	0.39	
0.0859		
0.1022		
0.1215		
0.1445		
0.1718		

含水ペーストはもともと凝集は少ないものの、イオン交換による微粒子化効果はあることが確認された。

#### 【0031】実施例5

上記ペースト

塩ビ酢酸ビニル樹脂

(ユニオンカーバイド製 VMCC)

N-アルキルトリメチレンジアミノオレイン 酸塩 0.97

(大日本インキ化学工業(株)製アシスター BR-1001)

メチルエチルケトン

146.5重量部

87.9

14.6

混練は常温から20分で90℃に昇温させ、ついで10分間で95℃に昇温させて行なった。次いで、加熱を継続しながら徐々に減圧し、水及び溶剤を蒸留除去した。最終到達温度は110℃、絶対圧は400mmHgであり、所用時間は80分であった。ついで常圧に戻し冷却を行い、蓋を開け、十分常温近くに冷却してからブロック状の混練物を取り出した。このものを参考例1の評価手法に従って試験したところ、ロット1と同等以上の透明な塗膜が得られた。このことは従来のロール手法では到達できなかった機能性化合物の微粒子化を本発明の方法によれば、ロールを使用しないで達成できることを示している。

#### 【0032】実施例6

カーミン6B(C. I. Pigment Red 57:1)の顔料濃度21%の含水ペースト24kgを200LのSUS容器にいれ、少しずつ10kgのエタノールを添加しながら高速攪拌機で攪拌し、さらに脱イオン水の添加に切り替えスラリー状になるまで今度は低速攪拌機でゆっくりと攪拌し、トータル100kgになるようにうすめた。これを攪拌しながら、内径150mmの硬質塩ビの内容積3Lのカラムに2L程度のイオン交換樹脂WK-10(三菱化学製)を充填したもの(両端は200メッシュのSUSの金網がセットされているもの)と同様にOH型に活性化されたアニオン交換樹脂SA-20A(三菱化学製)を充填したカラムを直列にセットし、このセットの

実施例1におけるロット2と同じロットのフタロシアニンググリーン2GN(C. I. Pigment Green 7)の顔料10kgを200LのSUS容器にいれ、少しずつ10kgのエタノールとテトラヒドロフランの等重量混合物を添加しながら高速攪拌機で攪拌し、さらに脱イオン水の添加に切り替えスラリー状になるまで、低速攪拌機でゆっくりと攪拌しトータル100kgになるようにうすめた。これを攪拌しながら、内径150mmの硬質塩ビの内容積3Lのカラムに2L程度のイオン交換樹脂WK-10(三菱化学製)を充填したもの(両端は200メッシュのSUSの金網がセットされているもの)の中を20L/min.程度の流速で30分間循環させ脱電解質を行った。これをブロード製のフィルターバッグで遠心脱水ろ過した。顔料濃度は脱イオン水で40%になるように濃度を計りながら調整した。この手法を繰り返し行い、全部で150kgのペーストを得た。これを図2に示した500L容量の混練機で混練した。配合は次の通りである。

中を20L/min.程度の流速で30分間循環させ脱電解質を行った。これをブロード製のフィルターバッグで遠心脱水ろ過した。顔料濃度は脱イオン水でもとの21%になるように濃度を計りながら調整した。この手法を繰り返し行い、全部で240kgのペーストを得た。これを図2に示した500L容量の混練機に投入し、軟化温度110℃、重量平均分子量約9000のポリエステル樹脂120kgを加え実施例5の手法に準じて混練した。到達温度は120℃、圧力は250mmHgであり、所用時間は90分であった。実施例5の操作と同様に操作し、ブロック状の混練物を取り出した。本発明の工程で得られたものは下記比較例1と対比して性能が向上し、工程時間が著しく短縮されていることが分かった。

#### 【0033】比較例1

実施例6の脱電解質工程前のペーストを用い、図2の減圧蒸留の設備を使用しないで混練した。常圧であるため吐き出される水分は混練機内にたまり、その都度運転を止め、デカンテーションによってその水を取り出す操作が付帯した。さらに脱水完了時間は大幅に増加し310分を要した。到達温度は略同じであった。実施例6と本比較例1で得られた混練物をそれぞれ5%の濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解し3ミルのアプリケーションターでガラス板に塗布し、2つを比較した。その結果、本発明の実施例6のものが光沢、色の濃度、透明性

において優れており、性能向上、工程短縮がされていることが判明した。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、機能性化合物が本来、持っている粒子径の分布を忠実にバインダーの中に分散させることができ、従来、分散させることが困難であった化合物を効果的に分散させることができる。本発明は不純物を除去することによって分散を容易にするものであり、従来の主として機械エネルギーに依存した分散手法に比べて省エネルギーの点でも画期的である。不純物除去後の分散を減圧蒸留手法により行えばクローズド系で実施できるという大きな利点があり、技術貢献度は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における工程を例示した説明図である。

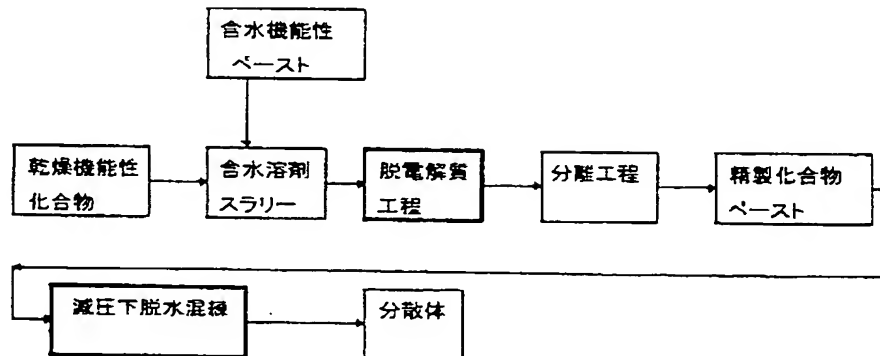
【図2】本発明を実施するための装置例の構成を示す説明図である。

【符号の説明】

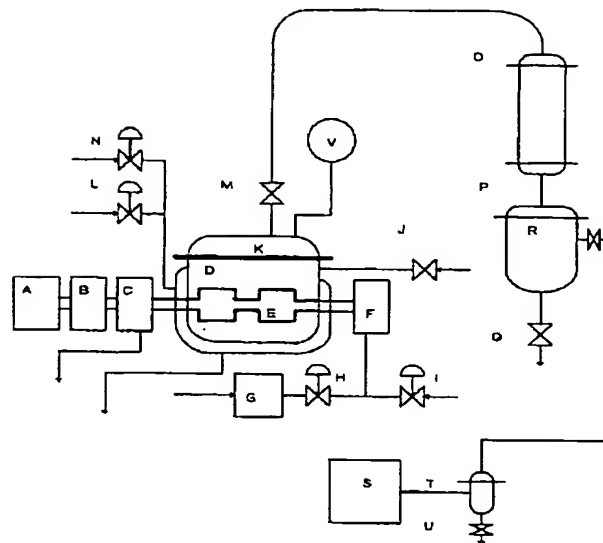
A 駆動部  
B 減速部

C, F ロータリージョイント  
D 混練室  
E 2軸スクリュウ  
G ブースターポンプ  
H 制御弁  
I 制御弁  
J 圧力調節弁  
K 上蓋  
L 制御弁  
M 操作弁  
N 制御弁  
O 凝縮器  
P 受け器  
Q 操作弁  
R 操作弁  
S 排気ポンプ  
T トラップ  
U 操作弁  
V 圧力計

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 森山 武勇  
東京都目黒区五本木3丁目13番22号

(72)発明者 鈴木 成一  
神奈川県大和市南林間7丁目16番14号  
(72)発明者 滝口 富士雄  
東京都江戸川区松江7丁目28番19号